

УДК 504.05:551.351(477.9)

О. П. КРАВЧУК, канд. геол.-мін. наук, доц., **Г. О. КРАВЧУК**, канд. геол. наук, доц.,
О. В. АРТЕМ'ЄВ*Одеський національний університет імені І. І. Мечникова*
дул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65026,
aokravchuk@gmail.com**СЕЗОННІ ЗМІНИ ГЕОХІМІЧНИХ АСОЦІАЦІЙ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ
В ДОННИХ ВІДКЛАДАХ ШЕЛЬФУ ЧОРНОГО МОРЯ**

Розглядаються сучасні геохімічні особливості міграційних процесів в умовах забруднення північно-західного шельфу Чорного моря. Масове осадження суспензії відбувається на геохімічному бар'єрі «річка-море» або на середньому шельфі за межами хвильового поля. Головним чинником обмеження міграції розчинених речовин є процеси біологічного поглинання. За допомогою кластерного аналізу встановлена суттєва розбіжність багатомірних співвідношень компонентів в залежності від часу спостережень. На прикладі кадмію простежується тенденція до накопичення найбільш мобільних токсичних компонентів в карбонатних відкладах шельфу.

Ключові слова: геохімічні процеси, міграційні процеси, кадмій, шельф, Чорне море

Kravchuk O. P., Kravchuk A. O., Artemiev A. V. SEASONAL CHANGES OF CHEMICAL ASSOCIATIONS IN THE SEDIMENTS ON THE SHELF OF THE BLACK SEA

Considers modern geochemical characteristics of migration processes in pollution northwestern Black Sea shelf. Bulk precipitation suspension occurs on geochemical barriers "river-sea" or on the shelf outside the average wave field. The main factor limiting the migration of solutes are the processes of biological absorption. Using cluster analysis, multidimensional establish substantial divergence component ratios depending on the time of observation. On the example of cadmium tendency to accumulate the most mobile of toxic components in the carbonate sediments of the shelf.

Key words: geochemical processes, migration processes, cadmium, shelf, Black sea

© Кравчук О. П., Кравчук Г. О., Артем'єв О. В., 2014

Кравчук О. П., Кравчук А. О., Артемьев А. В. СЕЗОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ АССОЦИАЦИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ШЕЛЬФА ЧЕРНОГО МОРЯ

Рассматриваются современные геохимические особенности миграционных процессов в условиях загрязнения северо-западного шельфа Черного моря. Массовое осаждение суспензии происходит на геохимическом барьере «река-море» или на среднем шельфе за пределами волнового поля. Главным фактором ограничения миграции растворенных веществ являются процессы биологического поглощения. С помощью кластерного анализа установлено существенное расхождение многомерных соотношений компонентов в зависимости от времени наблюдений/ На примере кадмия прослеживается тенденция к накоплению наиболее мобильных токсичных компонентов в карбонатных отложениях шельфа..

Ключевые слова: геохимические процессы, миграционные процессы, кадмий, шельф, Черное море

Вступ

Сезонна зміна геохімічного оточення порушує стійкість міграційних процесів на шельфі. Незбалансованість седиментаційних і діагенетичних процесів, характерна для гіпертрофної фази розвитку басейну, виявляється в нестабільності парагенетичних зв'язків хімічних компонентів донних відкладів[13].

Реакційно-спроможні форми найбільше токсичних металів (Cd, Hg, Pb), що надходять у Чорне море з річковим стоком, мігрують за межі приустевих бар'єрних зон і накопичуються в карбонатній речовині осадків. Біомінералогічне концентрування токсикантів включає їхню фіксацію від фітопланктону до мінеральної складової та органічної матриці черепашок бентосних організмів [13, 21].

Багаторічний досвід вивчення забруднення Чорного і Азовського морів були узагальнено в роботі «Геотоксикология морской среды» [15], де розглянуті різні варіанти нормування концентрацій токсичних речовин у донних осадках. Зокрема, граничні рівні накопичення хімічних елементів визначені за допомогою геохімічних параметрів місцевого фону і мінімально-аномальних концентрацій. При оцінці інтенсивності накопичення важких металів використані сумарні (у відносних одиницях кларків концентрації або геофонів) і мультиплікативні показники для парагенетично пов'язаних груп елементів. Аналогічна методика використана нами для вивчення забруднення водяних систем м. Одеси [20].

В даний час пропонується варіант стандартизації геохімічних даних за допомогою логнормального перетворення значень концентрацій, кларків концентрації і геофонів в нові величини, що характеризуються порівняним законом розподілу для

різних елементів. В іншому випадку розглядається математична модель для розрахунків гранично-припустимих концентрацій (ГПК) і визначення сумарного токсичного ефекту при поліелементному забрудненні [6, 7].

Детальне уявлення про процеси, що розвиваються у донних відкладах, може бути отримане при вивченні біорозмаїтості, коли виявляються зміни видового складу різноманітних груп живих істот. Такий етап досліджень включає оцінку стану (самопочуття) видів природних популяцій в межах досліджуваного простору. Цей рівень об'єднує два напрямки біологічного моніторингу: біотестування, у виді лабораторних тестів на якість середовища, і біоіндикацію як серію біологічних оцінок безпосередньо у природі. Загальні питання організації і проведення моніторингу розглянуті в роботах Патіна С. А. [17], Бурдіна К. С. [5], Брагинського Л. П. [3], Брень Н. В. [4], Захарова В. М., Кларка Д. М. [10], Кравчука О. П., Пунько В. П., Кадуріна В. Н., Сучкова І. А. [15].

Особливості біоіндикаторних властивостей організмів різноманітних трофічних рівнів відомі за результатами спостережень на шельфі Чорного моря, що виконувались співробітниками Одеського національного університету, ІБПМ та УкрНЦЕМ [8, 9, 11].

Інтенсивність біоконцентрування залежить від форм перебування хімічних сполук у водяному середовищі. Речовина в розчиненій формі накопичується безхребетними безпосередньо на межі організму із середовищем. Суспендовані частки надходять у травний тракт організмів в процесі фільтраційного харчування і частково засвоюються в умовах низьких рН і високої ферментативної активності. Максимальний вміст важких металів характерний для ор-

ганів, що витягають домішки з води і їжі. Поряд із цим, в стулках устриць і мідій відзначається більш висока концентрація ряду металів, ніж у м'яких тканинах. Тому ідея "глобальної вахти мідій" одержала велику підтримку дослідників [4].

Таким чином, особливу актуальність

Матеріали і методи

Сезонна мінливість розподілу важких металів у донних відкладах розглянута нами за результатами експедиційних робіт на НДС «Аргон» 1997-2000рр.

Комплексні дослідження донних осадків, водяної товщі, фауни і мікрофауни проведені в районі від дельти Дунаю до Дніпро-Бугського лиману.

Індикаторні властивості фіто- і зообентосу вивчені на основі таксономічного, морфологічного і мінералогічного аналізів із залученням методів оптичної і

становить визначення сучасної геохімічної обстановки, яка впливає на організми різноманітних трофічних рівнів. Метою роботи є аналіз сучасного осадконакопичення та геохімічних особливостей міграційних процесів в умовах забруднення шельфу Чорного моря.

скануючої електронної мікроскопії.

Аналітичні дослідження речовинного складу донних осадків проводились співробітниками спеціалізованих лабораторій Одеського національного університету та УкрНЦЕМ. Ці дані узагальнені за участю авторів та наведені в спільних публікаціях із виконавцями аналітичних робіт [12-13, 21].

Обробка отриманих результатів проводилась за допомогою програми «Statistica for Windows».

Результати та обговорення

Парагенетичні відношення хімічних елементів до початку літнього сезону ускладнені впливом тотального осадження продуктів річкового стоку в геохімічній бар'єрній зоні Дунаю. Відсутність чіткого угруповання геохімічних асоціацій на дендрограмі (рис. 1-А) свідчить про явище «гомогенізації» речовини внаслідок спільного накопичення на бар'єрі «річка-море».

Підвищена динамічність міграційних процесів наприкінці літнього сезону супроводжується оструктурюванням геохімічних асоціацій в донних осадках. На дендрограмі (рис. 1-В) виділяються два кластери з найбільше сильними множинними зв'язками. Один із них включає групу халькофільних елементів (Zn, Hg, Cu, Pb), а інший об'єднує менш однорідний ряд елементів (Ba, Fe, Mn, Cr). Третій кластер (C_{орг} і Cd) займає в дендрограмі незалежне положення, що свідчить про обмежений зв'язок спільного концентрування кадмію з іншими компонентами осадків. В свою чергу, порушення зв'язку органічного карбону з основною масою хімічних елементів обумовлене переходом від консервативного спільного накопичення, що спостерігається в травні, до особливої геохімічної ролі мобілізуючого агента в літній період. Ослаблення позитивних зв'язків розподілу органічної речовини і важких металів означає зміни в стані осадку та активізацію фізико-хімічної міграції, а перетворення речовини в гіпертрофному середови-

щі підвищує можливість розвитку вторинного забруднення.

Відособлене положення кадмію в речовині осадків зберігається незалежно від часу спостережень (рис. 1). В процесі літньої активізації геохімічних процесів відзначається посилення зв'язку кадмію з органічною речовиною, що свідчить про можливість біологічного поглинання цього елементу.

Особливості поведінки кадмію пояснюються умовами його міграції з переважанням реакційно-спроможних форм. Як відомо [3], у воді Дунаю в розчиненому стані знаходиться до 50-60% кадмію.

За нашими даними [1, 2, 6], донні відклади шельфу біля дельти Дунаю, в Одеській улоговині та Одеській затоці містять кислоторозчинні форми кадмію (витяжка 0,1 n HNO₃) на рівні від 25 до 95% валових концентрацій. Кадмій звичайно накопичується в надкларкових кількостях у карбонатних осадках. Парагенетичний зв'язок кадмію із біогенними карбонатами найбільше помітний у межах Мідієвого поля біля дельти Дунаю (рис. 2). З цього випливає, що найбільше мобільні і токсичні форми кадмію проходять геохімічний бар'єрний контур «річка-море» і піддаються активному біологічному поглинанню.

Функціонування організмів-фільтраторів в забруднених районах моря є важливою ланкою біомінералогічного механізму обмеження міграції токсичних речовин. Біогенні

карбонати являють собою органо-мінеральні утворення, присутність в яких органічної матриці і кристалічних фаз забезпечує широкий спектр біогеохімічної взаємодії та фіксації компонентів морського середовища.

Особливості виборчого концентрування важких металів у фіто- і зообентосі прослідковуються на рис. 3.

Як відомо [4, 5], рівні накопичення хімі-

чних елементів у живій речовині характеризуються коефіцієнтом біологічного поглинання. Цей показник ми розраховували по відношенню к середньому вмісту металів в донних осадках досліджуваної площі.

Коефіцієнти біологічного поглинання (A_x) для філофори з району поля Зернова складають ряд: $Cd (8,4) > Zn (2,7) > Cu (2,2) > Hg (0,7) > Pb (0,4) > As (0,3)$.

Таблиця 1

Середні концентрації хімічних елементів у донних осадках району Дунаю навесні і восени 1997 року (рейси НДС «Аргон»)

Елемент	Одиниці виміру	Кларк [5]	Середній вміст		Кларк концентрації (максимальний)	
			Весна	Осінь	Весна	Осінь
$C_{орг}$	%	-	0,34	0,78	$C_{орг}$	%
Fe	%	3,6	1,3	1,28	Fe	%
Zn	мг/кг	51	35,3	38,9	Zn	мг/кг
Cr	мг/кг	34	70,9	68,8	Cr	мг/кг
Cu	мг/кг	22	16,6	14,9	Cu	мг/кг
Mn	мг/кг	700	145	105	Mn	мг/кг
Ba	мг/кг	680	247	267	Ba	мг/кг
Pb	мг/кг	16	17,1	18	Pb	мг/кг
Cd	мг/кг	0,16	1,13	1,43	Cd	мг/кг
Hg	мкг/кг	33	107,4	102,3	Hg	мкг/кг

Тканини мідій (суха речовина) в безпосередній близькості від острова Зміїний відрізняються більш високими значеннями коефіцієнтів A_x : $Cd (29,6) > Zn (19,7) > As (10,3) > Hg (5,2) > Cu (4,2) > Pb (2,5)$. Суттєве перевищення коефіцієнтів A_x в тканинах мідій пов'язане із незначною селективністю поглинання забруднюючих речовин організмами-

фільтраторами.

Інтегральний відгук на дію негативних чинників складає також аномальна морфологія форамініфер. Важкі метали часто викликають зменшення щільності населення і розмаїтості бентосних форамініфер, зупиняють ріст черепашок і підвищують зустрічальність перекручених форм.

Висновки

Елементарні аквальні комплекси шельфу відрізняються високою динамічністю зміни еколого-геохімічних умов. Зародження літньої активізації геохімічних процесів пов'язане із приустьєвими районами річок і напівзамкненими акваторіями. Відповідні їм сектори прибережної зони виділяються як елементарні аквальні комплекси шельфу, для яких характерні генетично подібні зміни умов механічної, біогенної і фізико-хімічної міграції.

Особливістю міграційних процесів в

прибережній зоні є розподіл потоків зваженого і розчиненого матеріалу. Масове осадження суспензії відбувається на геохімічному бар'єрі «ріка-море» або на середньому шельфі за межами хвильового поля. Головним чинником обмеження міграції розчинених речовин є процеси біологічного поглинання.

На прикладі кадмію простежується тенденція до накопичення найбільше мобільних токсичних компонентів в карбонатних відкладах шельфу. Відзначена за кластерним

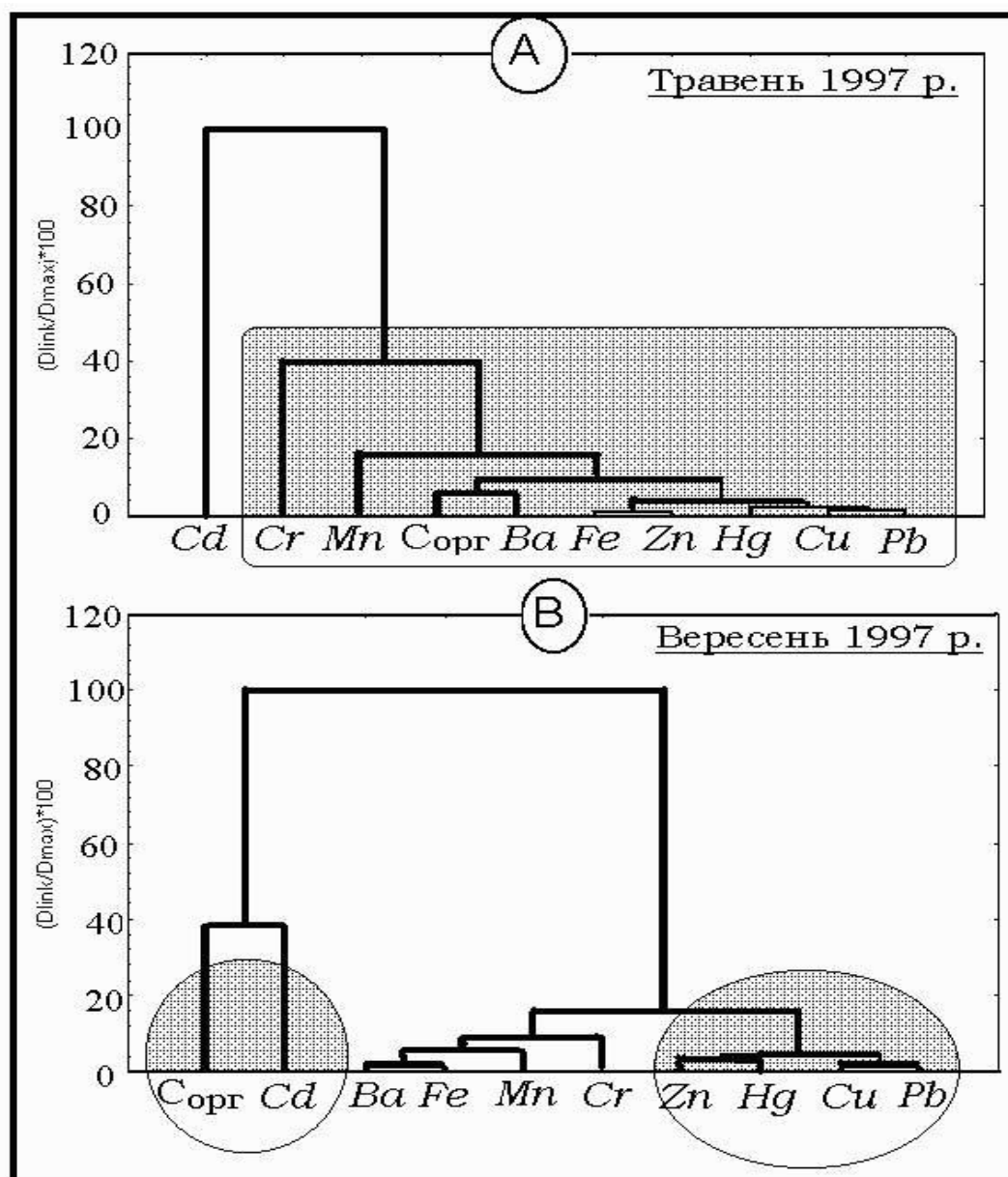


Рис. 1 – Перебудова парагенетичних зв'язків хімічних елементів в донних відкладах біля дельти Дунаю внаслідок сезонної активізації геохімічних процесів (рейси НДС «Аргон», 1997 рік)

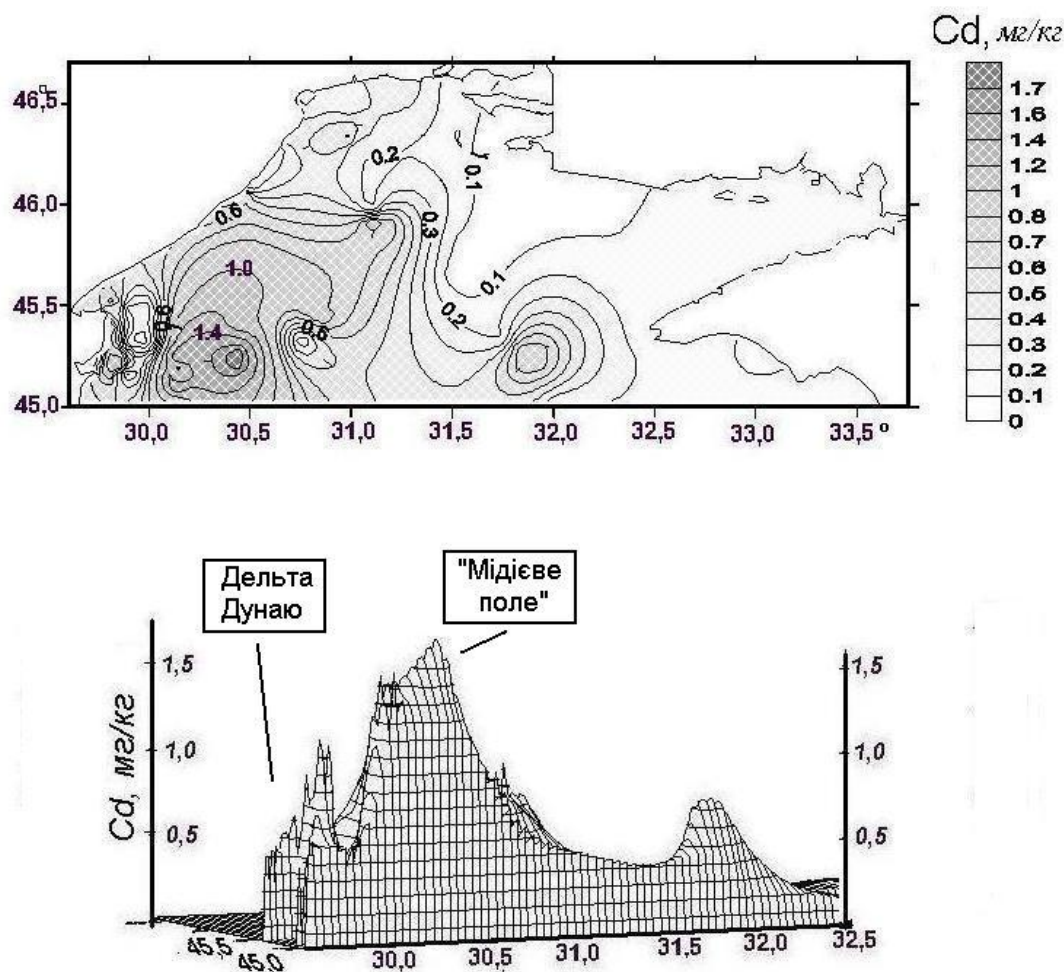


Рис. 2 – Схема розподілу кадмію в поверхневому шарі донних осадків північно-західного шельфу Чорного моря та гістограма мінливості концентрацій Cd у субширотному напрямку від дельти Дунаю до берегів Криму

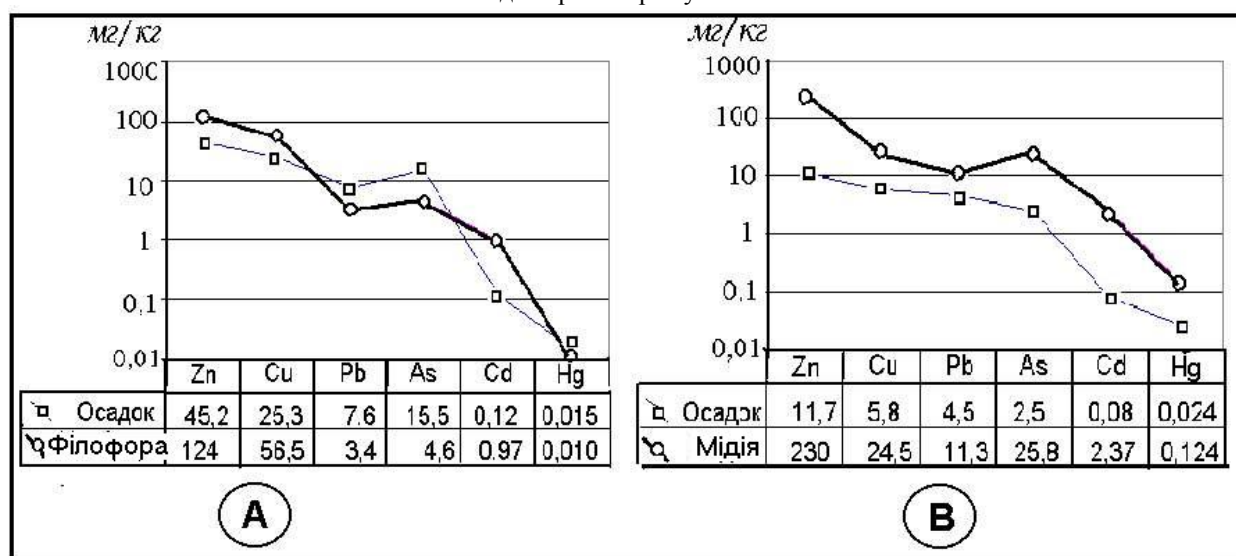


Рис. 3 – Вміст важких металів в тканинах філофори (А) та мідії (В) відносно концентрацій в донних відкладах субстрату їхнього проживання

аналізом незалежна поведінка кадмію пояснюється переважанням розчинних форм в річковому стоку, що підтверджується багатьма дослідженнями. Посилення зв'язків Cd з $C_{орг}$ влітку свідчить про дієвість механізму біологічного поглинання токсикантів.

Надкларкові кількості кадмію визначені в карбонатних осадах Мідієвого поля

за межами авандельти Дунаю. Це означає, що розчинні токсичні сполуки, не пов'язані з річковою суспензією, безперешкодно проходять геохімічний бар'єрний контур "ріка-море" і піддаються поглинанню по харчовому ланцюзі від фітопланктону до бентосних організмів-фільтраторів. Кінцевою ланкою міграції для кадмію є його фіксація карбонатною речовиною осадків.

Література

1. Айбулатов Н. А. Проблемы геоэкологии шельфа и морских берегов / Н. А. Айбулатов. // Геоэкология. – 1993. – №3. – С. 3–18.
2. Борисенко Ю. А. Двомінеральність черепашок моллюсків: екологічна чи систематична ознака? / Ю. А. Борисенко. // Мінералог. збірн. – 1991. – № 45, вип. 1. – С. 45–47.
3. Брагинский Л. П. Интегральная токсичность водной среды и ее оценка с помощью методов биотестирования / Л. П. Брагинский // Гидробиол. журн. – 1993. – Т. 29, №6. – С. 66–73.
4. Брень Н. В. Использование беспозвоночных для мониторинга загрязнения водных экосистем тяжелыми металлами (Обзор) / Н. В. Брень. // Гидробиол. журн. – 1999. – Т. 35, №4. – С. 75–85.
5. Бурдин К. С. Основы биологического мониторинга. / К. С. Бурдин. – М.: МГУ, 1985. – 158 с.
6. Вострокнутов Г. А. Оценка токсичности химических элементов в объектах ноосферы // Г. А. Вострокнутов / Труды 2 Междунар. совещ. «Геохимия биосферы». – Новороссийск, 1999. – С. 225 – 227.
7. Вострокнутов Г. А. К выбору моделей распределения химических элементов в ноосфере для построения и интерпретации геохимических полей / Г. А. Вострокнутов, В. Д. Брусницын, Г. П. Гапонцев, К. А. Зубарев. // Труды 2 Междунар. совещ. «Геохимия биосферы». – Новороссийск, 1999. – С. 228 – 230.
8. Дятлов С. Е. Экспериментальная оценка качества прибрежных вод и донных отложений Черного моря методами биотестирования / С. Е. Дятлов, А. Г. Петросян, И. В. Ходаков, Т. В. Доценко, А. М. Эльстер. // Исследование экосистемы Черного моря. – Одесса: ИРЭН-ПОЛИГРАФ, 1994. – Вып. 1. – С. 141 – 148.
9. Зайцев Ю. П. Черное море в работах гидробиологов Украины XX столетия (обзор) / Ю. П. Зайцев. // Гидробиол. журн. – 2000. – Т. 36, №3. – С. 3 – 24.
10. Захаров В. М. Биотест. / В. М. Захаров, Д. М. Кларк. – М.: РАН, 1993. – 68 с.
11. Исследование экосистемы Черного моря: Сб. науч. тр. – Одесса: ИРЭН-ПОЛИГРАФ, 1994. – Вып. 1. – 148 с.
12. Кравчук А. О. Бентосные фораминиферы как биоминералогические индикаторы загрязнения донных осадков Черного моря / А. О. Кравчук. // Перспективы. – 1999. – №3–4 (7–8). – С. 149–158.
13. Кравчук А. О. Бентосные фораминиферы как индикаторы загрязнения донных осадков в геохимическом контуре дельты Дуная / А. О. Кравчук. // Труды 2 Междунар. совещ. «Геохимия биосферы». – Новороссийск (Россия). – 1999. – С. 152–155.
14. Кравчук А. О. Методологические аспекты геотоксикологии / А. О. Кравчук, С. В. Кадурич, Н. А. Федорончук та ін. // Мінеральні ресурси України. – 2001. – №2. – С. 41–43.
15. Кравчук О. П., Пунько В. П., Кадурич В. Н., Сучков И. А. Геотоксикология морской среды. / О. П. Кравчук, В. П. Пунько, В. Н. Кадурич, И. А. Сучков – Одесса: Астропринт, 1996. – 216 с.
16. Осадчий В. И. Распределение тяжелых металлов в воде, взвешенных веществах и донных отложениях Дуная / В. И. Осадчий, В. И. Пелешенко, В. Н. Савицкий и др. // Водные ресурсы. – 1993. – Т. 20, №4. – С. 455–461.
17. Патин С. А. Влияние загрязнения на биологические ресурсы и продуктивность Мирового океана. / С. А. Патин. – М.: Пищ. Промышл., 1979. – 304 с.
18. Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. / А. И. Перельман. – М.: Недра, 1968. – 331 с.
19. Перельман А. И. Геохимия. / А. И. Перельман. – М.: Высшая школа, 1979. – 423 с.
20. Пунько В. П. Геотоксикология водных систем г. Одессы // Геоэкология рекреационных зон Украины. / В. П. Пунько, Е. О. Чернышенко, А. О. Кравчук, С. В. Кадурич. – Одесса: Астропринт, 1996. – С. 153–162.
21. Свертилов А. А. Физико-химические факторы миграции тяжелых металлов в донных осадках Северо-западного шельфа Черного моря / А. А. Свертилов, Ю. М. Деняга, Л. Н. Хапченко, Д. А. Свертилов, А. В. Чугай, А. О. Кравчук. // Метеорология, климатология и гидрология. – 1999. – Вып. 37. – С. 71–78.

Надійшла до редколегії 08.07.2014